



## Europäisches Patentamt

**European Patent Office**

## Office européen des brevets



(11)

**EP 0 970 917 A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

**(43) Veröffentlichungstag:**  
**12.01.2000 Patentblatt 2000/02**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C01B 15/10, C01B 15/00

**(21) Anmeldenummer: 99112859.6**

**(22) Anmeldetag: 03.07.1999**

**(84) Benannte Vertragsstaaten:**

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

**Benannte Erstreckungsstaaten:**  
**AL LT LV MK RO SI**

**(30) Priorität: 10.07.1998 DE 19830946**

**(71) Anmelder:**

**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**  
**60287 Frankfurt am Main (DE)**

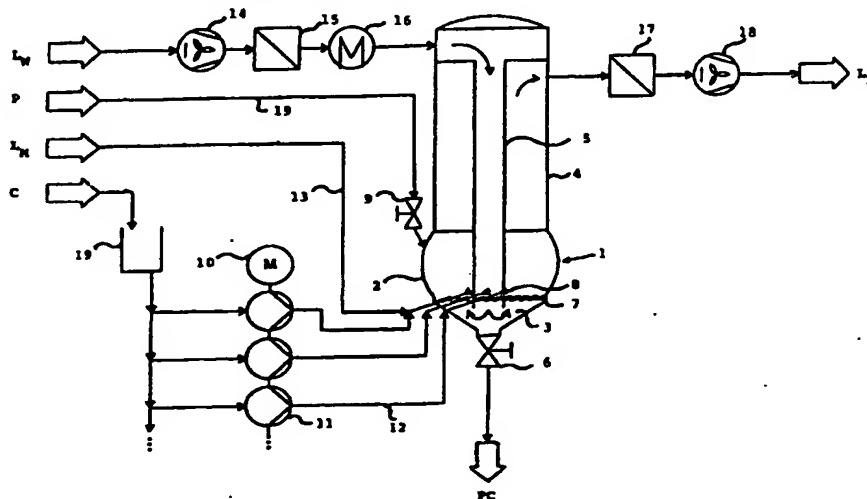
**(72) Erfinder:**

- Bertsch-Frank, Birgit, Dr.  
63584 Gründau (DE)
- Bewersdorf, Martin, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)
- Kaiser, Lothar  
63150 Heusenstamm (DE)
- Kohlen, Rainer, Dr.  
61273 Wehrheim (DE)
- Overdick, Ralph  
65719 Hofheim (DE)
- Scheibe, Michael, Dr.  
63457 Hanau (DE)

**(54) Verfahren zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, durch Wirbelschichtcoating. Durch Verwendung eines Wirbelschichtreaktors mit radialem Anströmboden, dessen Durchtrittsöffnungen das Wirbelschichtgas im Bereich der Öffnung in einem Winkel von weniger als  $35^\circ$ , gemessen zur Horizontalen, in Form gerichteter Teilströme austreten lassen, und in welchem Sprühdüsen angeordnet sind,

deren Impuls in dieselbe Richtung weist wie der Impuls des Fluidisierungsgases, gelingt es, Produkte mit erhöhter Aktivsauerstoffstabilität zu gewinnen. Bevorzugt wird ein runder Reaktor, dessen Anströmboden turbinenschaufelartig übereinandergreifende Lamellen und in Rotationsrichtung der Wirbelschicht ausgerichtete Düsen aufweist.



Figur 1/1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen, insbesondere beschichtetem Natriumpercarbonat mit erhöhter Aktivsauerstoffstabilität.

5 [0002] Viele Persauerstoffverbindungen, auch als Aktivsauerstoffverbindungen bezeichnet, wie Natriumpercarbonat ( $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ) und Natriumperboratmonohydrat und -tetrahydrat, finden als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart verschiedener Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten muß Natriumpercarbonat gegen den Verlust an Aktivsauerstoff (Oa) stabilisiert werden. Ein wesentliches Prinzip zur  
10 Stabilisierung besteht darin, die Natriumpercarbonatteilchen mit einer Hülle aus stabilisierend wirkenden Komponenten zu umgeben.

[0003] Zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat wurden unterschiedliche Substanzen und Substanzkombinationen vorgeschlagen, welche in einer oder in mehreren Schichten auf einen Kern aus Natriumpercarbonat aufgebracht werden. Beispielhafte Hüllkomponenten sind: Hydratbildende anorganische Verbindungen, wie Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate, ferner Alkalimetallsilikate, Alkali- und Erdalkaliborate und Alkali- und Magnesiumsalze von organischen Carbonsäuren, wie Fettsäuren und Zitronensäure. Die Beschichtung von Natriumpercarbonat und anderen Persauerstoffverbindungen erfolgt heute überwiegend in Wirbelschichtprozessen, wobei eine Lösung der Hüllkomponenten auf in einer Wirbelschicht befindliche Keime aufgebracht und Wasser verdampft wird. Beispielhaft wird auf die DE-OS 24 17 572, DE-PS 26 22 610, WO 95/02555 sowie WO 97/19890 verwiesen.

20 [0004] Bei der bekannten Wirbelschicht-Coating von Natriumpercarbonat werden 0,5 bis 25 Gew.-% Hüllkomponenten aufgebracht. Mit steigender Hüllmenge steigt zwar die Stabilität an, jedoch nimmt auch der Aktivsauerstoffgehalt ab. Demgemäß besteht ein Interesse daran, den Anteil der Hüllkomponenten in umhülltem Natriumpercarbonat unter Aufrechterhaltung einer guten Stabilität in Waschmitteln zu minimieren. Während sich die Wirbelschicht-Coating gegenüber anderen Umhüllungsverfahren, etwa ein Umhüllen in einem Mischer mit nachfolgender Trocknung, als überlegen erwies, wurde von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung mittels Färberversuchen nachgewiesen, daß die Umhüllung unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors mit einem üblichen Anströmboden, etwa einem Loch- oder Siebboden oder sogenannten Conidurboden<sup>®</sup>, sowohl bei diskontinuierlicher und erst recht bei kontinuierlicher Fahrweise unvollständig ist. Dieser Mangel, der sich in einer unzureichenden Stabilität der Aktivsauerstoffverbindung manifestiert, kann nur durch Aufbringen einer dickeren Hüllschicht überwunden werden, allerdings unter Inkaufnahme eines  
30 geringen Aktivsauerstoffgehalts.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demgemäß, ein Verfahren zum Beschichten von Aktivsauerstoffverbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, in einer Wirbelschicht bereitzustellen, womit bei gegebener Hüllmenge eine höhere Lagerstabilität als mit den vorbekannten Vorrichtungen erhalten werden sollte.

[0006] Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

35 [0007] Gefunden wurde ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen, insbesondere beschichtetem Natriumpercarbonat mit erhöhter Aktivsauerstoffstabilität, durch Wirbelschicht-Coating, umfassend Aufsprühen einer eine oder mehrere Beschichtungskomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung auf Teilchen der Persauerstoffverbindung in einer Wirbelschichtkammer und Trocknen mittels eines durch den Anströmboden der Kammer strömenden Fluidisierungsgases bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 30 bis 70 °C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen radialen Anströmboden verwendet, dessen Durchtrittsöffnungen das Fluidisierungsgas im Bereich der Öffnung in einem Winkel von weniger als 35°, gemessen zur Horizontalen, in Form gerichteter Teilströme austreten lassen, und in welchem Sprühdüsen angeordnet sind, deren Impuls in dieselbe Richtung weist wie der Impuls des Fluidisierungsgases. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens.

40 [0008] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung diskontinuierlich in einem runden Reaktor mit rundem Anströmboden aus turbinenschaufelartig übereinandergreifenden Lamellen und im Anströmboden in Rotationsrichtung der Wirbelschicht ausgerichteten Düsen durchgeführt. In diesem Reaktor wird durch den kräftigen Drall der Teilströmungen das Gut gründlich durchmischt und ein wiederholter Durchgang der Partikel durch den Sprühkegel der Düsen erzwungen.

45 [0009] Unter Verwendung einer Wirbelschichtapparatur mit den anspruchsgemäßen Merkmalen konnte in überraschender Weise bei gegebener Hüllmenge eine überraschend höhere Lagerstabilität erzielt werden. Unter Einsatz von Natriumsulfat als einzigem Beschichtungsmittel ist es damit bei einer Hüllmenge zwischen 3 und 7 Gew.-% Natriumsulfat möglich, das Stabilitätsniveau von Natriumperboratmonohydrat zu erreichen. Je kleiner der mittlere Korndurchmesser des zu beschichtenden Materials ist, desto größer wird die Hüllmenge gewählt und umgekehrt.

50 [0010] Die Figur zeigt ein Verfahrensschema einer Anlage zur erfindungsgemäßen Beschichtung. Der Wirbelschichtreaktor 1 umfaßt eine Wirbelschichtkammer 2, einen Zuluftkasten 3, ein als Beruhigungsraum dienendes Oberteil 4, einen Anströmboden 7 aus übereinandergreifenden Lamellen, ein zentrales bis unter den Verteilerboden reichendes Zuluftrohr 5, Sprühdüsen 8 mit einer dem Impuls des Fluidisierungsgases entsprechenden Ausrichtung, eine Austragsvorrichtung 6 für das gecoatete Produkt und Zufuhrvorrichtung 9 zum Beschicken des Reaktors mit ungecoatetem Pro-

dukt. Das Fluidisierungsgas kann anstelle mittels des Zentralrohrs auch unmittelbar dem Zuluftkasten zugeführt werden. In der Figur wurden die Lamellen des runden Anströmbodens sowie Düsen zu Demonstrationszwecken anders dargestellt als dies dem Schnitt durch den Reaktor entspricht - demonstriert wird das Überlappen der Lamellen und die bevorzugte Ausrichtung der Düsen. Die Luft  $L_W$  zur Ausbildung der Wirbelschicht und Trocknung wird mittels eines Gebläses 14 angesaugt, in einem Filter 15 gereinigt, in einem Heizregister auf Temperatur gebracht und durch das Zuluftrohr 5 unter den Anströmboden geleitet. Das aus dem Reaktor austretende Gas wird im Filter 17 entstaubt und mittels eines Abgasgebläses 18 als feuchtes Abgas  $L_F$  der Umgebung zugeführt. Selbstverständlich läßt sich das Verfahren auch nur mit einem Abgasgebläse (Sauggebläse) betreiben. Zu beschichtendes Produkt P wird über Leitung 19 und die Zufuhrvorrichtung 9 dem Reaktor zugeführt. Eine das Coatumittel C enthaltende Lösung wird aus dem Behälter 19 mittels der von einem gemeinsamen Motor 10 angetriebenen Pumpen 11 über die Leitungen 12 den Düsen 8 zugeführt. Den 3-Wege-Zweistoff-Düsen wird über Leitung 13 gleichzeitig Zerstäubungsluft und Luft  $L_M$  zur Einstellung eines Mikroklimas zugeführt. Das Zentralrohr der Düse wird mit der Coatumittel-Lösung, der darum angeordnete Ringspalt mit Zerstäubungsluft und der äußerste Ringspalt mit Mikroklima-Luft beaufschlagt. In der Figur wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht alle Luftleitungen und nicht alle Düsen mit zugeordneten Pumpen gezeichnet. Beschichtetes (= gecoatetes) Produkt PC wird über die Entnahmeverrichtung 6 aus dem Reaktor entnommen.

[0011] Erfindungswesentliches Merkmal ist die Ausgestaltung des Anströmbodens und dazugehörige Anordnung der Düsen. Die Durchtrittsöffnungen für das Wirbelschichtgas sollen so ausgestaltet sein, daß eine möglichst starke horizontale Komponente in der Luftströmung resultiert. Die Teilströme sollen vorzugsweise jetartig aus den gerichteten Bodenöffnungen bzw. Spalten austreten. Zweckmäßigerweise werden die Öffnungen in Form von Spalten ausgeführt, welche aus übereinandergreifenden flach gestellten Lamellen gebildet werden. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Anströmbodens ist aus der DE-PS 38 39 723 bekannt - hier ist der untere Teil des Reaktors kugelförmig ausgebildet. Im Betriebszustand ist der Winkel der Lamellen zur Horizontalen  $5^\circ$  bis  $35^\circ$ , besonders  $5^\circ$  bis  $25^\circ$ . Die Lamellen sind rotationssymmetrisch angeordnet und lassen sich zur Entleerung des Reaktors senkrecht stellen. Alternativ läßt sich der Reaktor auch durch einen über dem Anströmboden angeordneten Seitenabzug entleeren.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Düsen um 3-Wege-Zweistoff-Düsen, wie sie aus der DE-PS 38 06 537 bekannt sind. Zusätzlich zum Kanal für die zu versprühende Coatumittel-Lösung und die Zerstäubungsluft enthält diese Düse einen darum angeordneten Ringkanal zur Zuspeisung von Luft vorgegebener Temperatur und Feuchtigkeit zwecks Erzeugung eines Mikroklimas in/um den Sprühkegel, womit ein zu rasches Verdampfen und insbesondere Ankrustungen an den Düsen vermieden werden. Zum Versprühen der Coatumittel-Lösung können übliche Zweistoffdüsen verwendet werden, jedoch muß der Impuls der Düse in die Richtung des Impulses des Wirbelschichtgases weisen. Der Impulsvektor der versprühten Lösung muß dabei nicht identisch mit dem Impulsvektor des Gases sein, sondern nur in die gleiche Richtung weisen. Vorzugsweise ist die Achse der Düse etwa parallel zur Neigung der Lamellen. Besonders vorteilhaft ist es, die Düsen zwischen den Lamellen annähernd radial zur Behälterachse in Strömungsrichtung des Gases so anzuordnen, daß die Düsen spitze außerhalb der sich überlappenden Lamellen befindet.

[0013] Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen, insbesondere zur Beschichtung von Natriumpercarbonat ( $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ). Während Natriumperborat-monohydrat heute in unbeschichteter Form in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Einsatz findet, erscheint eine Beschichtung von Natriumpercarbonat vielfach unumgänglich, um eine akzeptable Lagerstabilität zu erzielen. Das erfindungsgemäße Verfahren macht es überraschenderweise möglich, mit wenig Beschichtungsmaterial - etwa 3 bis 7 Gew.-%, abhängig vom Teilchenspektrum - eine Lagerstabilität zu erreichen, welche an diejenige von ungecoatetem Natriumperboratmonohydrat als Bezugssubstanz heranreicht oder übersteigt. Im Vergleich zu in Wirbelschichtreaktoren mit einem Sieb-, Loch- oder Conidurboden beschichtetem Natriumpercarbonat führt, wie anhand gefärbter Coatumittel-Lösungen bewiesen werden konnte, das erfindungsgemäße Verfahren zu einem wesentlich gleichmäßiger beschichteten und damit stabileren Produkt. Selbstverständlich kann auch die Lagerstabilität von Natriumperborat-monohydrat durch Beschichten mit einer stabilisierenden Verbindung oder Kombination von Verbindungen, etwa aus der Reihe der eingangs erwähnten Stoffe, erhöht werden.

[0014] Die Erfindung wird anhand der Beispiele weiter erläutert.

Beispiele 1 bis 6

[0015] In einer runden Labor-Wirbelschichtapparatur (HKC 5 der Firma Hüttlin, Steinen) mit einem Kranz von flach gestellten überlappenden Leitplatten (= Lamellen) und in der Strömungsrichtung radial angeordneten drei Sprühdüsen wurde durch Aufbaugranulation hergestelltes Natriumpercarbonat mit Natriumsulfat beschichtet.

[0016] Eingesetzt wurde in den Beispielen 1 bis 5 Natriumpercarbonat mit  $d_p 50 = 0,60 \text{ mm}$  (= NaPc 1), in Beispiel 6 ein Natriumpercarbonat mit  $d_p 50 = 0,45 \text{ mm}$  (= NaPc 2). NaPc 1 und NaPc 2 hatten folgende Siebanalyse (% auf Sieb in mm):

| Sieb (mm) | 1,4 | 1,25 | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | Rest |
|-----------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| NaPc1     | 5   | 2    | 6   | 11  | 6   | 19  | 17  | 19  | 11  | 4   | 0   | 0    |
| NaPc2     | 1   | 2    | 4   | 7   | 4   | 11  | 11  | 20  | 22  | 15  | 2   | 0    |

[0017] Beschichtet wurde mit einer 20 gew.-%igen wäßrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Wie sich anhand von Analysen der beschichteten Produkte und des Filterstaubs ergab, befanden sich ca. 2/3 des Coatingmittels in der Beschichtung, und ca. 1/3 wurde im Filter wiedergefunden. Offensichtlich wird durch Abrieb während des Beschichtens und Trocknens ein Teil der Hüllschicht abgetragen.

[0018] Der Reaktor wurde mit 5 kg Natriumpercarbonat beschickt, und mittels Luft wurde fluidisiert. Während des Sprühens wurde eine Wirbelschichttemperatur im Bereich von 30 bis 65 °C aufrechterhalten. Nach Beendigung des Sprühens wurde bei einer Wirbelschichttemperatur um 70 °C nachgetrocknet.

[0019] Die Betriebsbedingungen und Analysen einschließlich Klimatest folgen aus der Tabelle 1. Zu Vergleichszwecken wurden im Klimatest stets auch handelsübliches Natriumperborat-monohydrat und unbeschichtetes Natriumpercarbonat mitgetestet.

[0020] Durchführung des Klimatests: Zur Bestimmung der Lagerstabilität werden erfindungsgemäß hergestelltes umhülltes Natriumpercarbonat sowie zu Vergleichszwecken nicht-umhülltes Ausgangsprodukt und handelsübliches Natriumperborat-monohydrat jeweils bei gleichem Aktivsauerstoffgehalt in Waschmittelabmischungen gelagert und zeitabhängig der Aktivsauerstoffgehalt bestimmt und zum Ausgangswert in Bezug gesetzt (= Oa-Erhalt (%)):

[0021] Ein phosphatfreies aber zeolithhaltiges Waschmittelpulver, Aktivator TAED und die zu testende Persauerstoffverbindung werden in einer solchen Menge gemischt, daß das Gemisch 5 % TAED enthält und der Oa-Gehalt etwa 2,35 Gew.-% beträgt. Bestandteile im Waschmittelpulver in Gew.-%:

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Anionische Tenside    | 12  |
| Nichtionische Tenside | 8   |
| Zeolith A             | 36  |
| Soda                  | 10  |
| Na-silikate           | 3   |
| Rest incl. Feuchte    | 31. |

[0022] 800 g des jeweiligen Gemischs werden in handelsüblichem, wasserabweisend imprägnierten und verklebten E1-Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschrank gelagert. Pro Entnahmeterrn - nach 4 und 8 Wochen - wird ein Paket gelagert. Der Oa-Gehalt wird in üblicher Weise permanganometrisch bestimmt; aus dem Ausgangs-Oa-Gehalt und dem Oa-Gehalt nach 4 und 8 Wochen wird der jeweilige Oa-Erhalt in % ermittelt.

Tabelle 1

| Beispiel Nr.       | Wirbelschicht-<br>temperatur (°C) | Coating (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |             | Gehalt(%)<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im<br>umhüllten Na-<br>percarbonat | Klimatest-(%) Oa-Erhalt<br>nach |       |
|--------------------|-----------------------------------|--|-------------|---|---------------------------------|-------|
|                    |                                   | Menge <sup>1)</sup> (%)                    | Dauer (min) |   | 4 Wo.                           | 8 Wo. |
| Pbmh <sup>2)</sup> |                                   |  |             |   | 88                              | 86    |
| NaPc 1             |                                   |  |             |   | 67                              | 45    |
| 1                  | 60                                | 5  | 26          | 3,3   | 97                              | 86    |
| 2                  | 44                                | 5  | 26          | 3,6   | 93                              | 91    |
| 3                  | 65/46 <sup>3)</sup>               | 5  | 27          | 3,3   | 97                              | 87    |
| 4                  | 45                                | 7  | 38          | 4,8   | 98                              | 90    |
| 5                  | 60                                | 3  | 28          | 1,6   | 94                              | 85    |
| 6                  | 49                                |  | 25          | 5,1   | 95                              | 87    |

1) Menge Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezogen auf eingesetztes Natriumpercarbonat (NaPc), eingesetzt als Sprühlösung; die vierte Spalte gibt den analytisch bestimmten Ist-Gehalt an.

2) Pbmh = Natriumperborat-monohydrat

3) Start bei 65 °C, nach 10 Min. auf 46 °C abgesenkt

[0023] Der prozeßbedingte Abrieb (Staub) enthielt die Differenzmenge zwischen eingesetztem und im umhüllten Produkt wiedergefundenen Natriumsulfat. Die Ergebnisse zeigen, daß mit niedriger Beschichtungsmenge eine sehr gute Lagerstabilität erzielt wird, die an jene von Natriumperborat-monohydrat heranreicht oder diese sogar übersteigt.

#### Beispiele 7 bis 10

[0024] Beschichtet wurde ein Natriumpercarbonat-Wirbelschichtsprühgranulat mit einer mittleren Körnung von  $d_{50} = 0,41$  mm (= NaPc3) mit Natriumsulfat unter Einsatz einer 20 gew.-%igen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Die Beschichtung erfolgte in einer Anlage gemäß Figur 1/1 mit einem Technikumsreaktor (Reaktor HKC 800 der Firma Hüttlin). Im Anströmboden aus turbinenartig angeordneten Lamellen waren 18 Düsen angeordnet, die mittels 18 auf einer gemeinsam, von einem E-Motor angetriebenen Achse montierten Pumpenköpfen (Schlauchpumpen) mit der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung sowie mit Zerstäubungsluft und Mikroklimaluft versorgt werden. Im Reaktor wurde mittels des Zu- und Abluftgebläses ein Unterdruck von 1000 Pa eingestellt.

[0025] Die Siebanalyse der eingesetzten Natriumpercarbonate NaPc 1 und NaPc 2 lautete:

| Sieb (mm) | 1,25 | 1 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | Rest |
|-----------|------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| NaPc 3    |      | 1 | 3   | 2   | 8   | 12  | 25  | 28  | 16  | 3   | 1    |

[0026] Die folgende Tabelle zeigt wesentliche Betriebsparameter und die Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Analysen und Klimatests. Es zeigte sich, daß erfindungsgemäß beschichtetes Natriumpercarbonat mit einer geringen effektiven Beschichtungsmenge - etwa 3 bis 5 Gew.-% - die Lagerstabilität von Natriumperborat-monohydrat etwa erreicht oder übersteigt.

Tabelle 2

| Beispiel Nr.  | Hold up (kg) | Wirbel-<br>schichttem-<br>peratur (°C) | Coating                    |             | Ist-Gehalt<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im<br>Produkt | Klimatest (%) Oa-Erhalt<br>nach |       |
|---|--------------|--|----------------------------|-------------|---|---------------------------------|-------|
|   |              |  | Menge <sup>3)</sup><br>(%) | Dauer (min) |   | 4 Wo.                           | 8 Wo. |
| Zum Ver-<br>gleich:<br>Pbmh <sup>1)</sup><br>NaPc 3 <sup>2)</sup> |              |  |                            |             |   | 88                              | 86    |
|   |              |  |                            |             |   | 56                              | 32    |
| 7   | 250          | 45                                     | 5                          | 37          | 2,2   | 90                              | 83    |
| 8   | 300          | 40                                     | 5                          | 32          | 3,1   | 89                              | 82    |
| 9   | 400          | 43                                     | 5                          | 43          |   | 88                              | 83    |
| 10  | 300          | 40                                     | 7,0                        | 45          | 4,9   | 91                              | 90    |

1) Natriumperborat-monohydrat unbeschichtet

2) unbeschichtetes Natriumpercarbonat = Ausgangsprodukt für B7 bis B10

3) Entsprechend der Sprühmenge, bezogen auf eingesetztes Natriumpercarbonat

## Vergleichsbeispiel

[0027] Ein handelsüblicher Laborwirbelschichtrockner (Typ T2 der Firma Aeromatic) mit einem Siebboden als Anströmboden (Durchmesser 20 cm, Maschenweite 0,71 mm), Temperaturfühler 10 cm und eine Düse 25 cm über dem Siebboden und einer Sprührichtung im Gegenstrom zum Fluidisierungs-gas wurde mit 4750 g Natriumpercarbonat beschickt. Das Natriumpercarbonat wies das gleiche Kornspektrum auf wie das in den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 eingesetzte Produkt. Die Düsenluft wurde geöffnet, es wurde ein Vordruck von 4 bar eingestellt.

[0028] Das Natriumpercarbonat wurde mittels Fluidisierungs-luft gewirbelt (250 - 300 m<sup>3</sup>/h), die Höhe der Wirbelschicht (expandiert) betrug ca. 20 cm. Die Solltemperatur für die Wirbelschicht wurde auf 60 °C eingestellt. Die Luft-eingangstemperatur wurde auf 95 °C eingestellt. Bei Erreichen einer Wirbelschichttemperatur von 60 °C wurden 250 g Natriumsulfat (als 20 gew.%ige Lösung) mittels einer Düse (Dräistoffdüse Fa. Schlick Nr. 946) eingedüst. Die Einspeisegeschwindigkeit der Schlauchpumpe wurde so gewählt, daß eine Wirbelschichttemperatur im Bereich von 50 bis 60 °C aufrechterhalten wurde. Nach Beendigung der Einspeisung wurde das beschichtete Natriumpercarbonat noch für 30 Min. bei 70 °C Wirbelbettemperatur getrocknet. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Filterabreinigung alle 3 Min. für je 10 Sekunden betrieben.

[0029] Das so stabilisierte Produkt enthielt laut Analyse 4,2 Gew.-% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zeigte im Klimatest in der Waschmittelabmischung 88 % nach 4 Wochen bzw. 79 % nach 8 Wochen Aktivsauerstoff-erhalt. Parallel wurde, wie üblich, Natriumperborat-monohydrat dem gleichen Klimatest unterworfen: Oa-Erhalt nach 4 Wochen 90 %, nach 8 Wochen 88 %.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von beschichteten Persauerstoffverbindungen, insbesondere beschichtetem Natriumpercarbonat mit erhöhter Aktivsauerstoffstabilität, durch Wirbelschicht-Coating, umfassend Aufsprühen einer eine oder mehrere Beschichtungskomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung auf Teilchen der Persauerstoffverbindung in einer Wirbelschichtkammer und Trocknen mittels eines durch den Anströmboden der Kammer strömenden Fluidisierungs-gases bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 30 bis 70 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man einen radialen Anströmboden verwendet, dessen Durchtrittsöffnungen das Wirbelschichtgas im Bereich der Öffnung in einem Winkel von weniger als 35°, gemessen zur Horizontalen, in Form gerichteter Teilströme austreten lassen, und in welchem Sprühdüsen angeordnet sind, deren Impuls in dieselbe Richtung weist wie der Impuls des Fluidisierungs-gases.

- Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,  
daß man zur batchweisen Durchführung einen Reaktor mit rundem Anströmboden aus turbinenschaufelartig übereinandergreifenden Lamellen und im Anströmboden in Rotationsrichtung der Wirbelschicht angeordneten Düsen verwendet.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man zum Versprühen der Beschichtungslösung Düsen mit einer zentralen Öffnung für die Flüssigkeit, einem darum angeordneten Ringspalt für das Zerstäubungsgas und einem äußeren Ringspalt für ein Mikroklima-Gas verwendet.

10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Natriumpercarbonat beschichtet wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Beschichtungslösung solange aufsprüht, bis die auf dem Natriumpercarbonatkern befindliche Beschichtungsmenge 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, beträgt.

15

20

25

30

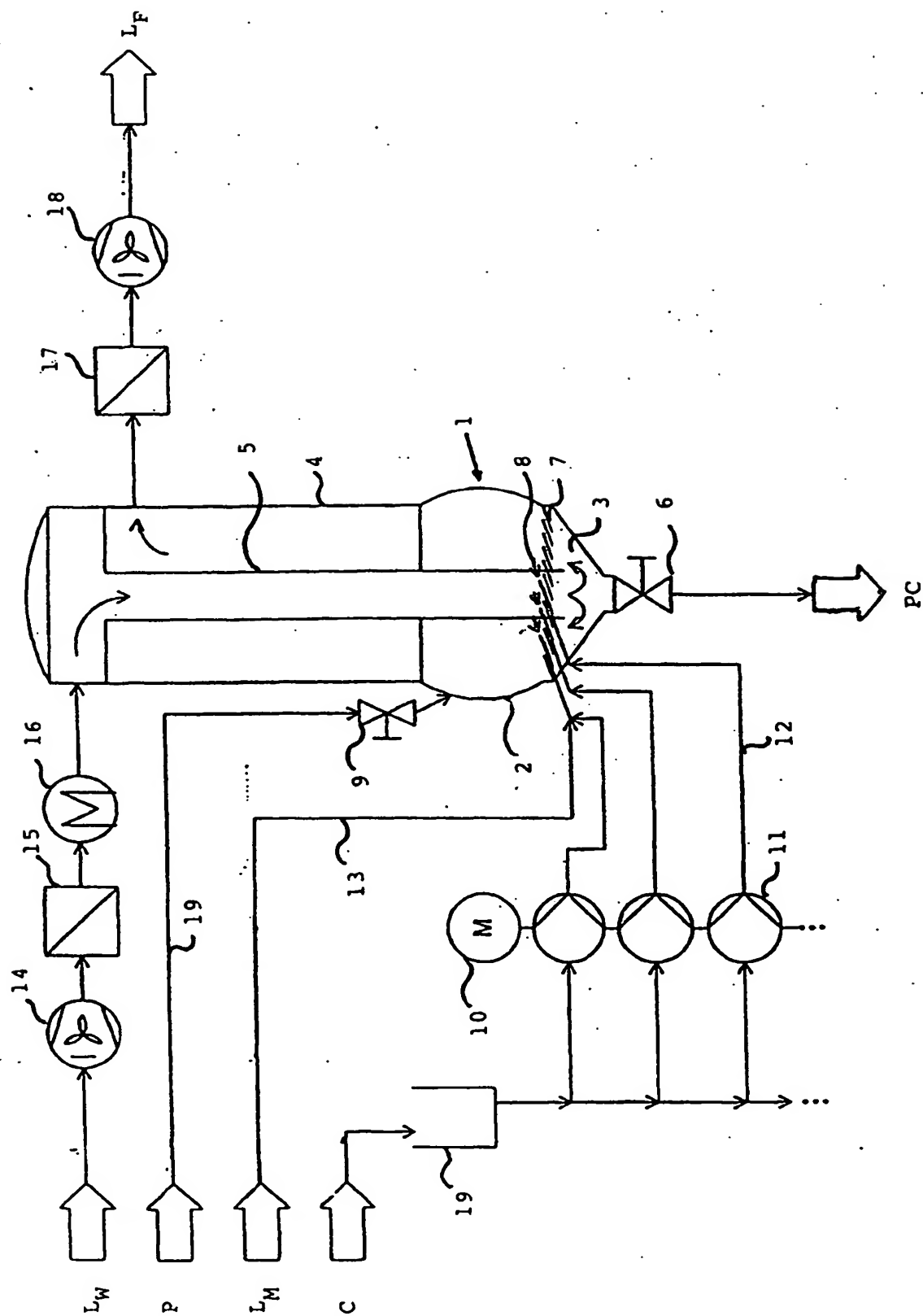
35

40

45

50

55



Figur 1/1





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 2859

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   |   |
|---|--|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| D, Y  | WO 97 19890 A (DEGUSSA)<br>5. Juni 1997 (1997-06-05)<br>* Seite 8, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 9 *   | 1-3   | C01B15/10<br>C01B15/00                  |
| A   | * Anspruch 2 *   | 4   |   |
| D, Y  | DE 38 39 723 C (H. HÜTTLIN, 7853 STEINEN )<br>20. Juli 1989 (1989-07-20)<br>* Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 43 *                            | 1-3   |   |
|   | * Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 5 *   |   |   |
| A   | US 5 681 807 A (GERLING KLAUS-GUENTER ET AL)<br>28. Oktober 1997 (1997-10-28)<br>* Spalte 7, Zeile 11 - Zeile 33; Ansprüche 13-15 *      | 4   |   |
| A   | * Spalte 8, Zeile 55 - Spalte 9, Zeile 18 *  | 1-3   |   |
| D, A  | WO 95 02555 A (DEGUSSA ;BERTSCH FRANK BIRGIT (DE); BEWERSDORF MARTIN (DE); KLASSEN) 26. Januar 1995 (1995-01-26)<br>* Ansprüche 5,6,12 * | 1,4   |   |
| D, A  | DE 24 17 572 A (INTEROX)<br>14. November 1974 (1974-11-14)<br>* Seite 4, Absatz 4; Ansprüche 6-9 *                                       | 1-4   |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)    |
| Recherchenort<br><b>DEN HAAG</b>  |  | Abschlußdatum der Recherche<br><b>15. Oktober 1999</b>  | Prüfer<br><b>Siebel, E</b>              |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 2859

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 15-10-1999.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-10-1999

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9719890 A  | 05-06-1997                    | DE 19544293 A                     | 05-06-1997                    |
|   |                               | EP 0863842 A                      | 16-09-1998                    |
|   |                               | US 5935708 A                      | 10-08-1999                    |
| DE 3839723 C  | 20-07-1989                    | AT 68367 T                        | 15-11-1991                    |
|   |                               | DK 374989 A                       | 25-05-1990                    |
|   |                               | EP 0370167 A                      | 30-05-1990                    |
|   |                               | JP 1845343 C                      | 25-05-1994                    |
|   |                               | JP 3000128 A                      | 07-01-1991                    |
|   |                               | JP 5056183 B                      | 18-08-1993                    |
|   |                               | US 4970804 A                      | 20-11-1990                    |
| US 5681807 A  | 28-10-1997                    | DE 4344831 A                      | 06-07-1995                    |
|   |                               | DE 4435817 A                      | 11-04-1996                    |
|   |                               | AT 164367 T                       | 15-04-1998                    |
|   |                               | AU 688439 B                       | 12-03-1998                    |
|   |                               | AU 1315995 A                      | 17-07-1995                    |
|   |                               | CA 2180288 A                      | 06-07-1995                    |
|   |                               | CN 1139418 A                      | 01-01-1997                    |
|   |                               | CZ 9601893 A                      | 12-03-1996                    |
|   |                               | DE 59405546 D                     | 30-04-1998                    |
|   |                               | DK 739307 T                       | 27-04-1998                    |
|   |                               | WO 9518064 A                      | 06-07-1995                    |
|   |                               | EP 0739307 A                      | 30-10-1996                    |
|   |                               | ES 2114302 T                      | 16-05-1998                    |
|   |                               | FI 962689 A                       | 28-06-1996                    |
|   |                               | HU 75967 A                        | 28-05-1997                    |
|   |                               | JP 9507203 T                      | 22-07-1997                    |
| WO 9502555 A  | 26-01-1995                    | DE 4324104 A                      | 19-01-1995                    |
|   |                               | AT 162497 T                       | 15-02-1998                    |
|   |                               | AU 6647994 A                      | 13-02-1995                    |
|   |                               | CA 2166281 A                      | 26-01-1995                    |
|   |                               | CN 1127498 A                      | 24-07-1996                    |
|   |                               | CZ 9600018 A                      | 15-05-1996                    |
|   |                               | DE 59405122 D                     | 26-02-1998                    |
|   |                               | EP 0710215 A                      | 08-05-1996                    |
|   |                               | ES 2113102 T                      | 16-04-1998                    |
|   |                               | FI 960208 A                       | 16-01-1996                    |
|   |                               | HU 72833 A                        | 28-05-1996                    |
|   |                               | IL 110331 A                       | 04-01-1998                    |
|   |                               | JP 9500084 T                      | 07-01-1997                    |
|   |                               | PL 312608 A                       | 29-04-1996                    |
|   |                               | SK 4296 A                         | 08-05-1996                    |
|   |                               | TR 27995 A                        | 16-11-1995                    |
|   |                               | US 5902682 A                      | 11-05-1999                    |

EPO FORM P0461

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2859

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-10-1999

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| WO 9502555  | A |                               | ZA                                | 9405218 A  | 27-02-1995                    |
| DE 2417572  | A | 14-11-1974                    | LU                                | 67482 A    | 21-11-1974                    |
|   |   |                               | LU                                | 68831 A    | 20-08-1975                    |
|   |   |                               | AU                                | 6762374 A  | 09-10-1975                    |
|   |   |                               | BE                                | 813645 A   | 14-10-1974                    |
|   |   |                               | BR                                | 7403188 A  | 30-12-1975                    |
|   |   |                               | CH                                | 586160 A   | 31-03-1977                    |
|   |   |                               | ES                                | 425334 A   | 01-06-1976                    |
|   |   |                               | FR                                | 2226460 A  | 15-11-1974                    |
|   |   |                               | GB                                | 1466799 A  | 09-03-1977                    |
|   |   |                               | IT                                | 1009862 B  | 20-12-1976                    |
|   |   |                               | JP                                | 1207098 C  | 11-05-1984                    |
|   |   |                               | JP                                | 50121174 A | 22-09-1975                    |
|   |   |                               | JP                                | 58024361 B | 20-05-1983                    |
|   |   |                               | SE                                | 414646 B   | 11-08-1980                    |
|   |   |                               | US                                | 4105827 A  | 08-08-1978                    |
|   |   |                               | ZA                                | 7402114 A  | 26-03-1975                    |

EPO FORM P441